

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-119356**

(43)Date of publication of application : **25.04.2000**

(51)Int.Cl.

C08G 2/10

(21)Application number : **10-298841**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **20.10.1998**

(72)Inventor : **MASUDA EIJI
OONISHI KATSUHIRA
SERIZAWA HAJIME**

(54) RAW MATERIAL FOR PRODUCING STABILIZED POLYOXYMETHYLENE COPOLYMER AND PRODUCTION OF THE COPOLYMER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain practically applicable crude polyoxymethylene(POM) copolymer powdery granules as a raw material of stabilized POM copolymers through economically advantageous and simple process, and to provide a method for producing such a stabilized POM copolymer using the above crude powdery granules.

SOLUTION: The crude POM copolymer is such one as to be discharged from a polymerizer, and after ground, gives granules which have the particle size distribution characteristics and surface pore size characteristics specified in (1) and (2) as described below, respectively: (1) the fraction >1.0 mm in particle size accounts for 10-50 wt.% of the whole granules, (1-a) having the average diameter of the surface pores of $\geq 4 \mu\text{m}$, wherein (1-b) the total volume of the pores $\leq 4 \mu\text{m}$ in diameter accounts for $\leq 50\%$ of the total volume of the surface pores, and (2) the fraction <0.18 mm in particle size accounts for ≤ 30 wt.% of the whole granules.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter which has the particle-size-distribution property and surface pore property which are the rough polyoxymethylene copolymer discharged from the polymerization machine, and it is ground and are specified by following the (1) - (2).

(1) The component exceeding the particle size of 1.0mm is 10 - 50 % of the weight, the average diameter of the surface pore of the above-mentioned (1-a) component is 4 micrometers or more, the whole pore product with a diameter of 4 micrometers or less is 50% or less among the whole surface pore product of the above-mentioned (1-b) component, and a component with a (2) particle size of less than 0.18mm is 30 or less % of the weight.

[Claim 2] The manufacture approach of the stabilization polyoxymethylene copolymer characterized by carrying out melting kneading processing of the rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter according to claim 1 with a stabilizer after deactivation processing of the residual polymerization catalyst.

[Claim 3] The manufacture approach of a stabilization polyoxymethylene copolymer according to claim 2 that 0.1 - 0.8% of the weight of an instability end exists the residual polymerization catalyst of a rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter to a polyoxymethylene copolymer component after deactivation processing.

[Claim 4] The manufacture approach of a stabilization polyoxymethylene copolymer according to claim 2 or 3 that a rough polyoxymethylene copolymer is obtained considering an acid catalyst as a polymerization catalyst.

[Claim 5] The manufacture approach of the stabilization polyoxymethylene copolymer of claim 2-4 given in any 1 term that a rough polyoxymethylene copolymer is obtained by the polymerization under existence of a hindered phenol system compound.

[Claim 6] The manufacture approach of the stabilization polyoxymethylene copolymer of claim 2-5 obtained when a rough polyoxymethylene copolymer carries out a polymerization using the raw material monomer containing the moisture of 10 ppm or less given in any 1 term.

[Claim 7] The manufacture approach of the stabilization polyoxymethylene copolymer characterized by adding the deactivation-ized processing agent of a residual polymerization catalyst and carrying out grinding processing to a rough polyoxymethylene copolymer continuously between before the grinding processing machine charge from from [just before discharging from a polymerization machine], obtaining a rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter according to claim 1, and carrying out melting kneading processing with a stabilizer after that.

[Translation done.]

*NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the economical manufacture approach of the rough POM copolymerization object particulate matter used as the raw material of the polyoxymethylene copolymer (it may be hereafter called a POM copolymer for short) excellent in stability, especially thermal stability, and the stabilization POM copolymer concerned using the particulate matter.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a POM copolymer is excellent in properties, such as mechanical physical properties, thermal resistance, chemical resistance, an electrical property, and sliding nature, and excellent also in fabricating-operation nature, it is used for wide range applications, such as a machine part, autoparts, and electrical-and-electric-equipment components, as engineering plastics. Generally the stabilization POM copolymer with which practical use is presented is manufactured in the following processes. First, the annular acetal like a trioxane is made into the main monomer, an annular acetal or cyclic ether including carbon atom adjacency structure is made into a comonomer, the chain transfer agent for adjusting a degree of polymerization according to the object further is added, and a rough POM copolymer is obtained by copolymerizing using a cation activity catalyst.

[0003] The rough POM copolymer generally applied has a part for the instability end of most amount. Moreover it remains in the activity condition, and depolymerization of a copolymer is caused easily or a polymerization catalyst causes the increment for an instability end. Therefore, the rough POM copolymer which is a polymerization product An organic or inorganic basic compound, for example, alkylamines, alkoxy amines, After the hydroxide of hindered amine or alkali metal, and alkaline earth metal etc. performs neutralization of a catalyst, or deactivation-ized processing, Decomposition clearance for an instability end is performed by presenting the decomposition clearance process for an instability end, and heating under existence of the water used together by request, such as a basic compound, for example, the compound like the above etc., alcohol, etc. Thus, the stabilization POM copolymer with which practical use can be presented is obtained by blending various kinds of stabilizers, in order for the amount of instability end to give long term stability besides stability, especially heat-resistant stability etc. next to the POM copolymer by which decomposition clearance was carried out, and blending various additives, a reinforcing agent, etc., in order to give the property according to the object, and carrying out melting kneading by request, further.

[0004] Simplifying such a complicated multistage story process is strongly called for from a viewpoint of a cost cut. Therefore, amelioration of amelioration of the quencher of a residual catalyst deactivation [, such as amelioration of the polymerization machine in a polymerization process and a polymerization catalyst,] chemically-modified degree, the deactivation-ized approach, etc., the decomposition accelerator in the decomposition clearance process of an instability end, a decomposition stripper, etc. has been proposed, for example. However, there is a limitation in achievement of the object of this invention according [these] to the improvement only paying attention to [each] a specific process naturally, and the manufacture approach of the much more economical stabilization POM copolymer which considered synthetically from a polymerization process to the stabilization process of a final POM copolymer was searched for. Especially the decomposition clearance process for an instability end among said processes If ***** which gives a POM copolymer to a final stabilization process (stabilizer compounding operation) is made without needing the most complicated processing actuation, and that processing taking a lot of energy, and passing through this process substantially Although manufacture of a stabilization polyoxymethylene copolymer is attained economical very advantageous for that, it is required to obtain a quality rough POM copolymer to a polymerization process and/or residual catalyst deactivation chemically-modified degree.

[0005] As the improvement approach of the formation of residual catalyst deactivation, pulverizing and

deactivation—ization—processing the rough POM copolymer which is a polymerization product is known among these from viewpoints, such as increase in efficiency of decomposition clearance of the instability end following residual catalyst deactivation—ized effectiveness and it, and particle size of a grinding object was made so desirable that it is small (JP,57-80414,A, JP,58-34819,A). However, in the case of smallness, in processes, such as next kneading, the problem on handling of poor interlocking of the grinding object to a kneading machine arose [particle size] too much. Then, the approach which enabled manufacture of the additive addition compound which substantial clearance of an instability partial decomposition clearance process was possible for, and was stabilized was proposed by manufacturing the rough POM copolymer which adjusted distribution of particle size appropriately further (JP,10-101756,A).

[0006] When constraint was large, and handling of this particulate matter became difficult when the rough polyoxymethylene flake which deviates from this condition tended to be made and particle size distribution moved to the diameter side of a granule too much, and it moved to the diameter side of a large drop too much, for grinding, stabilization was technically difficult, so that it might enter within limits to which the mean particle diameter and particle size distribution of a rough POM copolymer were specified, when this invention person added examination further about this technique. This solution for manufacturing a stabilization polyoxymethylene copolymer economically like and by presenting a final stable chemically—modified degree with a polyoxymethylene copolymer, without passing through the simplified process, especially the decomposition clearance process for an instability end was searched for.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention is an economical very advantageous and easy process, and makes it a technical problem offer of a rough POM copolymerization object particulate matter used as the raw material of the stabilization POM copolymer with which practical use can be presented, and to offer the approach of manufacturing a stabilization POM copolymer using the rough POM copolymerization object particulate matter.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The result of having examined synthetically all the processes from the polymerization process of a POM copolymer to a stabilization process this invention persons attaining this object, By the property of the powder of the rough POM copolymerization object particulate matter which is a particulate matter of the rough POM copolymer which is a polymerization product being the factor which grasps the key, and specifically specifying particle size distribution and the condition of the pore of the front face of the particulate matter in the suitable range Moreover, maintaining the above—mentioned quality target, even if the component of the diameter of a large drop becomes [many] from the particle size distribution proposed by JP,10-101756,A by using the specified particulate matter It came to complete a header and this invention for the ability of the stabilization POM copolymer which was furthermore excellent in extruder operability to be manufactured. The summary of this invention is as follows.

[0009] The 1st invention is the rough polyoxymethylene copolymer discharged from the polymerization machine and relates to the rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter which has the particle—size—distribution property and surface pore property which it is ground and are specified by following the (1) – (2).

(1) The component exceeding the particle size of 1.0mm is 10 – 50 % of the weight, the average diameter of the surface pore of the above—mentioned (1—a) component is 4 micrometers or more, the whole pore product with diameter of 4 micrometers or less is 50% or less among the whole surface pore product of the above—mentioned (1—b) component, and a component with a (2) particle size of less than 0.18mm is 30 or less % of the weight.

The 2nd invention relates to the manufacture approach of the stabilization polyoxymethylene copolymer characterized by carrying out melting kneading processing of the rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter 1st given in invention with a stabilizer after deactivation processing of the residual polymerization catalyst. The 3rd invention relates to the manufacture approach of a stabilization polyoxymethylene copolymer given in said 2nd invention in which 0.1 – 0.8% of the weight of an instability end exists the residual polymerization catalyst of a rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter to a polyoxymethylene copolymer component after deactivation processing. The 4th invention relates to the manufacture approach of a stabilization polyoxymethylene copolymer given in invention of said 2nd [the] or 3 from which a rough polyoxymethylene copolymer is obtained considering an acid catalyst as a polymerization catalyst. The 5th invention relates to the manufacture approach of a stabilization polyoxymethylene copolymer given in 1 [which] said 2—4th invention from which a rough polyoxymethylene copolymer is obtained by the polymerization under existence of a hindered phenol system compound. The 6th invention relates to the manufacture approach of a stabilization polyoxymethylene copolymer given in 1 [which] said 2—5th invention obtained when a rough polyoxymethylene copolymer carries out a polymerization

using the raw material monomer containing the moisture of 10 ppm or less. The 7th invention adds the deactivation-ized processing agent of a residual polymerization catalyst and carries out grinding processing to a rough polyoxymethylene copolymer continuously between before the grinding processing machine charge from from [just before discharging from a polymerization machine], and obtains the rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter of a publication to said 1st invention, and it is related in it to the manufacture approach of the stabilization polyoxymethylene copolymer characterized by carrying out melting kneading processing with a stabilizer after that.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. First, with a polymerization machine, the rough POM copolymerization object particulate matter concerning this invention is obtained, grinds the discharged rough POM copolymer, and is obtained. It is the polymerization object which the rough POM copolymer used the polymerization catalyst and was manufactured here, and is obtained in more detail by making the annular acetal like a trioxane into the main monomer, and copolymerizing under existence of a cation activity catalyst by making cyclic ether or an annular formal into a comonomer. The cyclic ether or the annular formal used as a comonomer here is a ring compound which has the connection carbon atom and oxygen atom of a lot at least, for example, ethylene oxide, 1, 3-dioxolane, 1 and 3, 5-trio KISEPAN, a diethylene-glycol formal, a 1,4-butanediol formal, 1, 3-dioxane, propylene oxide, etc. are mentioned. Comonomers desirable especially are ethylene oxide, 1, 3-dioxolane, a diethylene-glycol formal, and a 1,4-butanediol formal. the trioxane the amount used of whose is the main monomer — receiving — 0.1–20-mol % — it is 0.2–10-mol % preferably.

[0011]

Although a general cationic polymerization catalyst is used as a polymerization catalyst used for copolymerization of this main monomer and a comonomer Lewis acid and its derivative are specifically mentioned first. Especially Boron, Halogenides, for example, 3 fluoridation boron, such as tin, titanium, Lynn, an arsenic, and antimony The coordination compound of a tin tetrachloride, a titanium tetrachloride, a phosphorus pentachloride, 5 fluoridation Lynn, a 5 fluoridation arsenic and antimony pentafluoride, these salt compounds, and these complex compounds, for example, 3 fluoridation boron and an organic compound, is suitable. Moreover, the proton acid and its derivative other than Lewis acid can be mentioned, and these ester, for example, the 3rd class butyl ester of the Per Krol ****, besides being more specifically trifluoro methansulfonic acid, the Per Krol acid, etc. and the anhydride of proton acid, for example, acetyl par clo RATO etc., are suitable. Moreover, polyacids, such as a heteropolyacid and an isopolyacid, can be mentioned and molybdophosphoric acid is specifically suitable. In addition, an ion pair catalyst is mentioned as a suitable thing, and triethyl oxonium hexa phosphate, triphenylmethyl hexafluoro ARUZENATO, etc. are mentioned.

[0012]

The coordination compound of 3 fluoridation boron or 3 fluoridation boron, and organic compounds (for example, ether etc.) is the most common especially. Moreover, proton acid, such as a heteropolyacid and an isopolyacid, has the high activity as a catalyst, and since it is easy to obtain the rough POM copolymer of high quality in the little amount of catalysts and easy to carry out deactivation-ization of a catalyst, that which made the catalyst one sort or two sorts or more of mixture chosen from this compound, and carried out the polymerization is desirable [the rough POM copolymer concerning this invention]. Moreover, when using Lewis acid, such as 3 fluoridation boron, as a catalyst, the addition has desirable 10–25 ppm to a raw material monomer. Moreover, in order to obtain the rough polyoxymethylene copolymer of high quality, it is desirable to use the monomer of 10 ppm or less of moisture contents.

[0013]

Moreover, for molecular-weight accommodation of the rough POM copolymer obtained by copolymerization, if required, optimum dose addition can be carried out and the polymerization of the acetal compound like a suitable chain transfer agent, for example, a methylal, and dioxy methylene wood ether etc. can be carried out. Moreover, can be manufacture also carrying out under existence of the hindered phenol system compound which is an antioxidant, and since manufacture of the rough POM copolymer obtained by this copolymerization is effective when presenting a last stable chemically-modified degree with the POM copolymer which controlled the oxidative degradation of the POM copolymer under the elevated temperature in the process following the oxidative degradation of the generation POM copolymer under polymerization, or this etc and held high quality, it is suitable as a rough polyoxymethylene copolymer concerning this invention.

[0014]

Manufacture of the rough POM copolymer by copolymerization can be conventionally performed by a well-known facility and a well-known approach. That is, they are possible also for any, and although a melting polymerization, the melting bulk polymerization of a batch type and continuous system, etc. are good at all, its continuous system bulk-polymerization approach of obtaining a solid-state powder-like polymer with progress of a polymerization using a liquid monomer is industrially common, and they are especially desirable. In this case, an inactive liquid medium can also be made to live together if needed. Moreover, as polymerization equipment, a ko kneader, a 2 shaft screw-type continuous extrusion mixer, a 2 shaft paddle type continuous

mixer, etc. are usable.

[0015] Although the rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter concerning this invention grinds the rough POM copolymer obtained as mentioned above and gives specific particle size distribution and a specific surface structure, it needs to perform deactivation-ized processing of the polymerization catalyst included in this in front of this grinding or in the back. Next, it is characterized by carrying out melting kneading and stabilizing this POM copolymerization object particulate matter with a stabilizer. Here, the ground rough POM copolymer needs to be what satisfies the particle-size-distribution property specified by following the (1) - (2), and a surface pore property.

(1) The component exceeding the particle size of 1.0mm is 10 - 50 % of the weight, the average diameter of the surface pore of the above-mentioned (1-a) component is 4 micrometers or more, the whole pore product with a diameter of 4 micrometers or less is 50% or less among the whole surface pore product of the above-mentioned (1-b) component, and a component with a (2) particle size of less than 0.18mm is 30 or less % of the weight.

[0016] Even if the component exceeding the particle size of 1.0mm is 10 - 50 % of the weight in the above-mentioned particle-size-distribution property and the pore property of the front face of a particulate matter and a component with a particle size of less than 0.18mm is 30 or less % of the weight When the average diameter of surface pore does not fulfill the conditions which the whole pore product with a diameter of 4 micrometers or less becomes 50% or less among 4 micrometers or more and the whole surface pore product, deactivation of a catalyst is not fully performed, but the amount of non-stabilizer in a polymer increases, and lowering of thermal stability is brought about. Moreover, the same debasement is brought about when there are more components exceeding the particle size of 1.0mm than 50 % of the weight, even if it fulfills a convention of the above-mentioned surface pore property. On the other hand, even if it fulfills the convention of the above-mentioned surface pore property, the problem that the amount of components exceeding the particle size of 1.0mm is less than 10 % of the weight, or the raw material interlocking nature to an extruder falls when the amount of components with a particle size of less than 0.18mm exceeds 30 % of the weight, it becomes impossible to perform stable operation and workability falls remarkably generates and is not desirable.

[0017] The combination of this particle-size-distribution property and a surface pore property The quality, especially its amount of instability ends of the rough POM copolymerization object particulate matter obtained by grinding after grinding and performing deactivation-ized processing of a catalyst, or this deactivation-ized processing, From a viewpoint of satisfying both of the operability of the stabilization process which carries out melting kneading and stabilizes the ground rough POM copolymerization object with a stabilizer, this invention persons inquire wholeheartedly and find out. Namely, although the phenomenon in which the effectiveness of a deactivation-ized reaction fell remarkably was checked until now and needed the limit of mean particle diameter when the particle size of a rough POM copolymerization object particulate matter exceeded 1.0mm (1-a) By making conditions fulfill simultaneously, the particle-size dependency of quality becomes small, even if the thing of the diameter of a large drop exists, deactivation-ization with a good catalyst is attained, therefore the burden in a grinding process and a limit are eased, and and (1-b) can be tied to improvement in operability. Moreover, limit relaxation of the existence of the diameter of a large drop suppresses the whole diameter-ization of a granule, and leads also to the improvement in extruder operability at a stabilization process. In addition, even if it pulverizes deactivation of a catalyst not after a prompt reaction but after deactivation-ized processing initiation, it can acquire sufficient effectiveness.

[0018] At a grinding process, the case where the pore on the front face of a flake is crushed is seen with destruction of a polymer piece (flake). Originally by this, the pore on the front face of a flake which was a big aperture becomes small. In being extreme, the pore distribution comes to present bimodality. Therefore, in performing the above-mentioned grinding, it is required to lose most of abrasion of surface pore and lock out b selection of grinding equipment or accommodation of the operating condition, and it will not be limited especial if it is the grinder which can lose most of this abrasion and lock out. For example, a pin mill, a rotary mill, a hammer mill, a jaw crusher, a feather mill, a rotary cutter mill, a turbo mill, or a classification type impact grinde is used, and a particle-size-distribution property and a surface pore property can be controlled by the screen separately prepared by the screen mesh and/or the request which were prepared in the rotational frequency o a grinder, path clearance, and a grinder.

[0019] If the case where a pin mill is used as a desirable grinder is taken for an example, the particle-size-distribution property which this invention specifies, and a surface pore property can be acquired, for example b the following grinding approaches. It grinds by the momentary and powerful force by making it collide with the plate which was made to rotate at high speed what gave many pins to the perimeter of two or more discs fixed to one revolving shaft in the grinding interior of a room, and hit the flake, and prepared the flake in the perimeter. A flake receives stroke grinding repeatedly until it becomes the magnitude which passes through the screen installed in the wall. Thus, the particulate matter which has the target configuration is obtained by the

obtained particulate matter front face hardly wearing out the pore obtained from the detailed opening inside a flake, and adjusting suitably the gap of the number of pins in equipment, a pin configuration, a disc rotational frequency, a screen mesh size, a pin, and a screen. Accommodation of the gap of a screen mesh size, a pin, and a screen is especially important. Although a numeric value changes with equipment to be used, a screen mesh size influences a particle-size-distribution property, and can mainly control particle size distribution by setting it as the suitable range. Moreover, if the average diameter of surface pore will become small if the gap of a pin and a screen mesh influences a pore property and becomes small, and it becomes large, the average diameter of surface pore will mainly become large. And the property of (1-b) of the diameter component front face of a large drop exceeding the particle size of 1.0mm becomes settled from the suitable relation of the gap of a pin and a screen mesh in a screen mesh-size list. In addition, since the relation of the gap of a pin and a screen mesh is changed in the property and screen mesh-size list of (1-b) by the model of grinder, it is desirable to set these up so that a target property may be beforehand acquired by trial.

[0020] Moreover, in deactivation-izing the residual catalyst included in the rough POM copolymer or rough POM copolymerization object particulate matter discharged from the polymerization machine, an approach well-known as the deactivation-ized approach can be used. For example, each method of contacting the water solution or solvent solution containing a basic compound to this using the **** approach for a large quantity thru/or small quantity and basic gas etc. is usable. As a quencher usable as a water solution or a solvent solution, each well-known alkali is effective, for example, the oxide of ammonia, various kinds of amine compounds, alkali metal, or alkaline earth metal, a hydroxide, an organic-acid salt or an inorganic-acid salt, trivalent phosphorus compounds, etc. are mentioned. It is desirable to carry out wet grinding and to acquire the particle-size-distribution property like the above while the water solution of a basic compound organic [, such as triethylamine, triethanolamine, a sodium carbonate, and a calcium hydroxide,] or inorganic is used for the deactivation-ized processing agent which was suitable also in especially inside. Still more preferably, this deactivation-ized processing agent is added from just before the rough POM copolymer exhaust port of a polymerization machine before a grinder inlet port, grinding under existence of a quencher is desirable and, thereby, the rough POM copolymerization object particulate matter of high quality can be obtained.

[0021] As for the rough POM copolymerization object particulate matter by which deactivation processing was carried out after grinding or it was processed catalyst deactivation-ization and ground, washing, desiccation, etc. are performed if needed. In this invention, although a rough POM copolymerization object particulate matter with few quality instability ends is obtained by grinding a rough POM copolymer to a particulate matter with a specific particle-size-distribution property and a surface structure while performing deactivation-ized processing of a catalyst like the above, it is presenting the following stabilization process with that whose amount of instability ends is 0.1 - 0.8% preferably especially. In addition, after the amount of instability ends of the rough POM copolymerization object particulate matter specified here puts 1g of these particulate matters into a proof-pressure well-closed container with 100ml of 50% methanol water solutions containing 0.5% of the weight of ammonium hydroxide and heat-treats them for 45 minutes at 180 degrees C, it carries out quantitative analysis of the amount of the formaldehyde which cooled and carried out decomposition elution into ejection and liquid, and shows it by weight % to a particulate matter.

[0022] It is ground so that it may become a specific particle-size-distribution property and a surface pore property like the above, and without passing through the decomposition clearance process for the instability end usually performed substantially, melting kneading processing is promptly carried out with a stabilizer, and the rough POM copolymerization object particulate matter by which the residual catalyst was deactivation-ization-processed is obtained as a stabilization polyoxymethylene copolymer.

[0023] Although especially the stabilizer used here is not restrained and each well-known stabilizer can use it, generally an antioxidant and a heat-resistant stabilizer are used together. As an anti-oxidant, for example A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythrityl tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], N, and N'-hexa methylenebis (3 5-G t-butyl-4-hydroxy-thinner MAMIDO) etc. is mentioned.

[0024] As a thermostabilizer, metal salts of the higher fatty acid which has substituents, such as a higher fatty acid like stearin acid or a hydroxyl group, such as a hydroxide of polyamides, such as triazine compounds, such as a melamine and melamine-formaldehyde condensate, Nylon 12, and Nylon 610, alkali metal, or alkaline earth metal, a carbonate, phosphate, acetate, and an oxalate, etc. are mentioned, for example.

[0025] In addition, according to the object, combination of other additives of various kinds of is possible to the stabilization polyoxymethylene copolymer concerning this invention, for example, the bulking agent of the shape of a weatherability (light) stabilizer, lubricant, lubricant, a nucleating additive, a release agent, an antistatic agent, a color, a pigment, other organic polymeric materials, fibrous [inorganic and organic], tabular, and a powder etc. can be blended with it. Generally melting kneading with a stabilizer etc. is performed using an

extruder.

[0026]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown below, as for this invention, it is needless to say that it is not what is limited by these.

(Examples 1-4, examples 1-3 of a comparison) Using the 2 shaft paddle type continuous system polymerization machine, a trioxane and 2.5 % of the weight (all inside of a monomer) of 1 and 3-dioxolanes were supplied continuously, it mixed with the comonomer, 1 chosen from a boron trifluoride, molybdophosphoric acid, and perchloric acid was supplied, and the polymerization was carried out as a catalyst. The water solution which contains 500 ppm triethylamine in the exhaust port of a polymerization machine as a catalyst quencher is supplied, and making the rough polyoxymethylene copolymer of the polymerization object discharged from an exhaust port contact promptly, and performing deactivation-ization of a catalyst, it introduces into the pin mill which attached a screen mesh, and grinds. After having been discharged from the grinder, introducing the slurry containing a rough POM copolymerization object particulate matter and a catalyst quencher into the reservoir tank and fully advancing deactivation-ized processing, dehydration and desiccation were performed and the rough POM copolymerization object particulate matter which has the particle-size-distribution property respectively shown in a table 1 and a surface pore property was obtained. The gap of a pin and a screen adjusted the particle-size-distribution property and the pore distribution property in the mesh-size list of a screen. Without passing through the decomposition clearance process of the instability end generally performed about the rough polyoxymethylene copolymerization object particulate matter obtained by the above-mentioned approach, pentaerythrityl tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 0.5 % of the weight and 0.1 % of the weight of calcium stearates were mixed as a stabilizer, and the stabilization polyoxymethylene copolymer of a pellet type was obtained by carrying out melting kneading with an extruder. An assessment result is shown in a table 1. In addition, the assessment approach and the criteria are as follows.

[Powder property]

- Two or more metal screens from which an opening differs separated the particle-size-distribution property sample, and the weight fraction estimated.
- the characterization of pore — diameter distribution of pore volume and pore was measured with common method-of-mercury-penetration equipment. On measurement, since the pore diameter would have measured 0.1 micrometers or less of that compression grinding of a sample may take place, and 100 micrometers or more of sample openings, the pore diameter distribution curve acquired about 0.4-micrometer or more field 20 micrometers or less estimated.

[Thermal stability of a stabilization polyoxymethylene copolymer] The decrease of weight when heating 5g of stabilization polyoxymethylene copolymers for 45 minutes at 220 degrees C among air is measured, and the weight percentage reduction per for 1 minute (%) shows.

[Extrusion nature]

- The stabilizer was mixed to the raw material interlocking **** polyoxymethylene copolymerization object particulate matter, the blowdown situation of the raw material interlocking situation to an extruder and the stabilization polyoxymethylene from an extruder when carrying out melting kneading with an extruder was observed, and it evaluated in four steps of following A-D.

A: Interlocking and a blowdown strand are stabilized.

B: Although poor interlocking arises and fluctuation of the size of a strand is seen occasionally, operation stable enough is possible.

C: Fluctuation of interlocking is a little large and a strand piece also produces fluctuation of the size of a strand occasionally in size.

D: Fluctuation of interlocking is sharp, on the whole, the amount of interlocking is also low, and a strand cannot be lengthened normally.

- The difference of the maximum of the motor current value at the time of motor-load amplitude extrusion, and the minimum value (a unit is ampere)

- The difference of the maximum of the indicated value of the resin pressure meter installed just behind the screw head of a resin pressure range-of-fluctuation extruder, and the minimum value (a unit is kg/cm²) [0027]

[A table 1]

表 1

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
触媒	種類 ^{a)}	BF ₃	BF ₃	HPA	HC10 ₄	BF ₃	BF ₃	BF ₃
	濃度 (ppm)	20	10	3	2	20	20	20
粉碎機	スクリーンメッシュサイズ* (mm)	2.0	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5
	ピンとスクリーンの間隙(mm)	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	5.0	5.0
粉粒特性	大粒径品重量分率 ^{b)}	45	18	40	43	35	55	5
	小粒径品重量分率 ^{c)}	4	25	5	10	8	2	45
	大粒径品表面の細孔平均直径 (μm) ^{d)}	4.5	4.6	5.0	5.3	2.8	5.2	4.8
	大粒径品表面の微細細孔分率 (%) ^{e)}	28	22	15	35	55	40	20
失活後の不安定末端量(%)		0.70	0.49	0.65	0.66	1.10	0.65	0.65
安定化POMの熱安定性 (%)		6×10 ⁻³	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³	7×10 ⁻³	33×10 ⁻³	40×10 ⁻³	6×10 ⁻³
押出性	原料食い込み性	A	B	A	A	A	A	D
	モーター負荷振幅(A)	2	2	2	2	5	7	19
	樹脂圧変動幅(kg/cm ²)	2	3	2	2	4	4	18

表1において、

- a)・・・POM重合触媒の種類を示し、表中BF₃は三フッ化ホウ素を、HPAはリンモリブデン酸を、HC10₄は過塩素酸をそれぞれ表す。
b)・・・粒径1.0mmを超える成分の重量の割合(%)を示す。
c)・・・粒径0.18mm未満の成分の重量の割合(%)を示す。
d)・・・粒径1.0mmを超える成分の表面細孔の平均直径(μm)を示す。
e)・・・粒径1.0mmを超える成分の表面細孔の全体積中、直径4μm以下の細孔の体積の割合(%)を示す。

[0028]

[Effect of the Invention] When a predetermined particle-size-distribution property and a predetermined surface pore property were given to rough POM of the polymerization object discharged from the polymerization machine, it turned out that end processing is not needed but a stabilization POM copolymer can be efficiently obtained regardless of mean particle diameter.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-119356
(P2000-119356A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 2/10		C 0 8 G 2/10	4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-298841

(22) 出願日 平成10年10月20日 (1998. 10. 20)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチック株式会社
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 増田 栄次

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内

(72) 発明者 大西 克平

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化ポリオキシメチレン共重合体製造用原料とそれを使用する該共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 経済的に有利でシンプルなプロセスで、実用に供し得る、安定化POM共重合体の原料となる粗POM共重合体粉粒体の提供と、その粗POM共重合体粉粒体を使用して安定化POM共重合体を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 重合機から排出された粗ポリオキシメチレン共重合体であって、粉碎されて下記(1)～(2)で規定する粒径分布特性及び表面細孔特性を有する粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体。

(1) 粒径1.0mmを超える成分が10～50重量%であり、(1-a)上記成分の表面細孔の平均直径が4μm以上であり、(1-b)上記成分の表面細孔の全体積中、直径4μm以下の細孔の全体積が50%以下であり、

(2) 粒径0.18mm未満の成分が30重量%以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合機から排出された粗ポリオキシメチレン共重合体であって、粉碎されて下記(1)～(2)で規定する粒径分布特性及び表面細孔特性を有する粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体。

(1) 粒径1.0mmを超える成分が10～50重量%であり、

(1-a)上記成分の表面細孔の平均直径が4μm以上であり、

(1-b)上記成分の表面細孔の全体積中、直径4μm以下の細孔の全体積が50%以下であり、(2) 粒径0.18mm未満の成分が30重量%以下である。

【請求項2】 請求項1記載の粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体を、その残留重合触媒の失活処理後、安定剤と共に熔融混練処理することを特徴とする安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項3】 粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体の残留重合触媒を失活処理後に、ポリオキシメチレン共重合体成分に対して0.1～0.8重量%の不安定末端が存在する請求項2記載の安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項4】 粗ポリオキシメチレン共重合体が酸触媒を重合触媒として得られたものである請求項2又は3記載の安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項5】 粗ポリオキシメチレン共重合体がヒンダードフェノール系化合物の存在下での重合により得られたものである請求項2～4の何れか1項記載の安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項6】 粗ポリオキシメチレン共重合体が10ppm以下の水分を含む原料モノマーを用いて重合することにより得られたものである請求項2～5の何れか1項記載の安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項7】 粗ポリオキシメチレン共重合体に、重合機からの排出直前から粉碎処理機投入前までの間において残留重合触媒の失活処理剤を添加し、続いて粉碎処理をして請求項1記載の粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体を得、その後安定剤と共に熔融混練処理することを特徴とする安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は安定性、特に熱安定性に優れたポリオキシメチレン共重合体（以下、POM共重合体と略称することがある）の原料となる粗POM共重合体粉粒体、およびその粉粒体を用いた当該安定化POM共重合体の経済的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 POM共重合体は、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、摺動性等の性質に優れ、且つ成形加工性にも優れていることから、エンジニアリング

プラスチックとして機械部品、自動車部品、電気・電子機器部品等の広範囲の用途に用いられている。実用に供される安定化POM共重合体は、一般に次のようなプロセスで製造される。まず、トリオキサンの如き環状アセタールを主モノマーとし、炭素原子隣接構造を含む環状アセタールあるいは環状エーテルをコモノマーとし、更に目的に応じて重合度を調節するための連鎖移動剤を添加して、カチオン活性触媒を用いて共重合することにより粗POM共重合体を得られる。

【0003】 一般にかかる粗POM共重合体は、かなりの量の不安定末端部分を有する。また、重合触媒が活性な状態で残存し、容易に共重合体の解重合を引き起こしたり、不安定末端部分の増加を引き起こす。従って、重合生成物である粗POM共重合体は、有機又は無機の塩基性化合物、例えばアルキルアミン類、アルコキシアミン類、ヒンダードアミン類あるいはアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物等で触媒の中和又は失活処理を行った後、不安定末端部分の分解除去工程に供し、塩基性化合物、例えば上記の如き化合物等、及び所望により併用される水、アルコール等の存在下で加熱することにより、不安定末端部分の分解除去が行われる。このようにして不安定末端部分が分解除去されたPOM共重合体には、次に安定性、特に耐熱安定性の他、長期安定性等を付与するため各種の安定剤を配合し、更に所望により、目的に応じた特性を付与するため各種添加剤、補強剤等を配合し、熔融混練することにより、実用に供し得る安定化POM共重合体を得られる。

【0004】 このような煩雑な多段階工程を簡略化することがコストダウンの観点から強く求められている。そのため、例えば重合工程における重合機、重合触媒の改良等、残留触媒失活化工程における失活剤、失活方法等の改良、不安定末端の分解除去工程における分解促進剤、分解除去装置等の改良が提案されてきた。しかしながら、これらは何れも特定の工程にのみ着目したものであり、その改善による本発明の目的の達成には自ずと限界があり、重合工程から最終的なPOM共重合体の安定化工程までを総合的に考えた一層経済的な安定化POM共重合体の製造方法が求められていた。特に、前記工程の内、不安定末端部分の分解除去工程は、最も煩雑な処理操作を必要とし、その処理に多量のエネルギーを要するものであり、この工程を実質的に経ることなくPOM共重合体を最終的安定化工程（安定剤配合工程）に付することができれば、経済的に極めて有利に安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造が可能となるが、このためには、重合工程及び／又は残留触媒失活化工程において品質の良い粗POM共重合体を得ることが必要である。

【0005】 これらの内、残留触媒失活化の改善方法としては、残留触媒失活化効率及びそれに続く不安定末端の分解除去の効率化等の観点から、重合生成物である粗POM共重合体を微粉碎して失活処理することが知ら

れており、粉碎物の粒径は小さい程好ましいとされていた（特開昭57-80414号公報、特開昭58-34819号公報）。しかし、粒径が過度に小の場合、後の混練等の工程において混練機への粉碎物の食い込み不良等のハンドリング上の問題が生じた。そこで、さらに粒径の分布を適切に調節した粗POM共重合体を製造することにより、不安定部分の分解除去工程の実質的除去が可能で、安定した添加剤添加コンパウンドの製造を可能とした方法が提案された（特開平10-101756号公報）。

【0006】本発明者がこの技術についてさらに検討を加えたところ、粗POM共重合体の平均粒径とか粒径分布を規定された範囲内に入るように粉碎するには技術的に制約が大きく、この条件を逸脱する粗ポリオキシメチレンフレークができ易く、粒径分布が過度に小粒径側に移ると該粉粒体のハンドリングが困難になり、大粒径側に過度に移ると安定化が困難であった。かかる如く、簡素化されたプロセス、特に不安定末端部分の分解除去工程を経ることなく、ポリオキシメチレン共重合体を最終的安定化工程に供することにより、経済的に安定化ポリオキシメチレン共重合体を製造するための解決策が求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、経済的に極めて有利で簡単なプロセスで、実用に供し得る安定化POM共重合体の原料となる粗POM共重合体粉粒体の提供と、その粗POM共重合体粉粒体を使用して安定化POM共重合体を製造する方法を提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成すべく、POM共重合体の重合工程から安定化工程までの全プロセスを総合的に検討した結果、重合生成物である粗POM共重合体の粉粒体である粗POM共重合体粉粒体の粉粒の特性がその鍵をにぎる要因であり、具体的には粒径分布及びその粉粒体の表面の細孔の状態を適切な範囲に規定することにより、またその規定された粉粒体を使用することにより、特開平10-101756号公報に提案されている粒径分布より大粒径の成分が多めとなっても上記品質目標を保ちつつ、さらに押出機運転性に優れた安定化POM共重合体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の要旨は以下の通りである。

【0009】第1の発明は、重合機から排出された粗ポリオキシメチレン共重合体であって、粉碎されて下記

(1)～(2)で規定する粒径分布特性及び表面細孔特性を有する粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体に関する。

(1) 粒径1.0mmを超える成分が10～50重量%であり、(1-a)上記成分の表面細孔の平均直径が4μm

以上であり、(1-b)上記成分の表面細孔の全体積中、直径4μm以下の細孔の全体積が50%以下であり、

(2) 粒径0.18mm未満の成分が30重量%以下である。第2の発明は、第1の発明記載の粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体を、その残留重合触媒の失活処理後、安定剤と共に熔融混練処理することを特徴とする安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法に関する。第3の発明は、粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体の残留重合触媒を失活処理後に、ポリオキシメチレン共重合体成分に対して0.1～0.8重量%の不安定末端が存在する前記第2の発明に記載の安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法に関する。第4の発明は、粗ポリオキシメチレン共重合体が酸触媒を重合触媒として得られたものである前記第2又は3の発明に記載の安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法に関する。第5の発明は、粗ポリオキシメチレン共重合体がヒンダードフェノール系化合物の存在下での重合により得られたものである前記第2～4の発明の何れかの1に記載の安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法に関する。第6の発明は、粗ポリオキシメチレン共重合体が10ppm以下の水分を含む原料モノマーを用いて重合することにより得られたものである前記第2～5の発明の何れかの1に記載の安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法に関する。第7の発明は、粗ポリオキシメチレン共重合体に、重合機からの排出直前から粉碎処理機投入前までの間において残留重合触媒の失活処理剤を添加し、続いて粉碎処理をして前記第1の発明に記載の粗ポリオキシメチレン共重合体粉粒体を得、その後安定剤と共に熔融混練処理することを特徴とする安定化ポリオキシメチレン共重合体の製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明に係る粗POM共重合体粉粒体は、重合機で得られ、排出された粗POM共重合体を粉碎して得られたものである。ここに粗POM共重合体は重合触媒を用いて製造された重合体であり、より詳しくは、トリオキサンの如き環状アセタールを主モノマーとし、環状エーテル或いは環状ホルマルをコモノマーとしてカチオン活性触媒の存在下で共重合することにより得られるものである。ここでコモノマーとして用いられる環状エーテル或いは環状ホルマルは、少なくとも一組の連結炭素原子と酸素原子を有する環状化合物であり、例えばエチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキセパン、ジエチレングリコールホルマル、1,4-ブタンジオールホルマル、1,3-ジオキサン、プロピレンオキシド等が挙げられる。中でも好ましいコモノマーは、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマル、1,4-ブタンジオールホルマルである。その使用量は、主モノマーであるトリオキサンに対して0.1～20モル

％、好ましくは 0.2～10モル％である。

【0011】かかる主モノマーおよびコモノマーの共重合に使用される重合触媒としては、一般的なカチオン重合触媒が使用されるが、具体的には先ずルイス酸およびその誘導体が挙げられ、殊にホウ素、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモン等のハロゲン化合物、例えば三弗化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五塩化リン、五弗化リン、五弗化ヒ素及び五弗化アンチモン、これらの塩化合物、及びこれらの錯化合物、例えば三弗化ホウ素と有機化合物との配位化合物が好適である。また、ルイス酸の他にプロトン酸およびその誘導体を挙げることができ、より具体的にはトリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸等の他、これらのエステル類、例えばパークロル酸第3級ブチルエステル、プロトン酸の無水物、例えばアセチルパークロラートなどが好適である。また、ヘテロポリ酸、イソポリ酸などのポリ酸類も挙げることができ、具体的にはリンモリブデン酸が好適である。その他にも、イオンペアー触媒が好適なものとして挙げられ、トリエチルオキソニウムヘキサホスファート、トリフェニルメチルヘキサフルオロアルゼナート等

が挙げられる。
【0012】なかでも三弗化ホウ素、或いは三弗化ホウ素と有機化合物（例えば、エーテル類等）との配位化合物は最も一般的である。また、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等のプロトン酸は触媒としての活性が高く、少量の触媒量で高品質の粗 POM 共重合体を得やすく、また触媒の失活化もしやすいことから、本発明に係る粗 POM 共重合体は、かかる化合物から選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物を触媒として重合したものが好ましい。また、三弗化ホウ素等のルイス酸を触媒として用いる場合、その添加量は原料モノマーに対して 10～25 ppm が好ましい。また、高品質の粗ポリオキシメチレン共重合体を得るためには、水分含量 10 ppm 以下のモノマーを用いることが好ましい。

【0013】また、共重合によって得られる粗 POM 共重合体の分子量調節のために、必要ならば適当な連鎖移動剤、例えばメチラール、ジオキシメチレンジメチルエーテルの如きアセタール化合物等を適量添加して重合させることもできる。また、かかる共重合により得られる粗 POM 共重合体の製造は、酸化防止剤であるヒンダードフェノール系化合物の存在下で行うことも可能であり、重合中の生成 POM 共重合体の酸化分解あるいはこれに続く工程における高温下での POM 共重合体の酸化分解等を抑制し、高品質を保持した POM 共重合体を最終安定化工程に供する上で有効なため、本発明に係る粗ポリオキシメチレン共重合体として好適である。

【0014】共重合による粗 POM 共重合体の製造は、従来公知の設備と方法で行うことができる。即ち、バッチ式、連続式等、何れも可能であり、又、熔融重合、熔融塊状重合等何れにてもよいが、液体モノマーを用い、

重合の進行と共に固体粉末状のポリマーを得る連続式塊状重合方法が工業的には一般的であり、特に好ましい。この場合、必要に応じて不活性液体媒体を共存させることもできる。また、重合装置としては、コニーダー、二軸スクリュウ式連続押出混合機、二軸パドルタイプ連続混合機等が使用可能である。

【0015】本発明に係る粗ポリオキシメチレン共重合物粉粒体は、上記のようにして得られる粗 POM 共重合体を粉碎して、特定の粒径分布と表面構造とを付与したものであるが、該粉碎の前、又は後にこれに含まれる重合触媒の失活化処理を行う必要がある。次に、該 POM 共重合物粉粒体を安定剤と共に熔融混練して安定化することを特徴とする。ここで、粉碎された粗 POM 共重合体は、下記(1)～(2)で規定する粒径分布特性および表面の細孔特性を満足するものであることが必要である。

(1) 粒径 1.0 mm を超える成分が 10～50 重量％であり、(1-a) 上記成分の表面細孔の平均直径が 4 μ m 以上であり、(1-b) 上記成分の表面細孔の全体積中、直径 4 μ m 以下の細孔の全体積が 50％以下であり、

(2) 粒径 0.18 mm 未満の成分が 30 重量％以下である。

【0016】上記粒径分布特性および粉粒体の表面の細孔特性において、粒径 1.0 mm を超える成分が 10～50 重量％であり、粒径 0.18 mm 未満の成分が 30 重量％以下であっても、表面細孔の平均直径が 4 μ m 以上、表面細孔の全体積中、直径 4 μ m 以下の細孔の全体積が 50％以下なる条件を満たさない場合は触媒の失活が十分に行われず、ポリマー中の不安定部量が増加し、また熱安定性の低下をもたらす。また、上記表面細孔特性の規定を満たしても、粒径 1.0 mm を超える成分が 50 重量％より多い場合は、同様の品質低下をもたらす。一方、上記表面細孔特性の規定を満たしていても、粒径 1.0 mm を超える成分量が 10 重量％未満であるか、粒径 0.18 mm 未満の成分量が 30 重量％を超える場合は、押出機への原料食い込み性が低下し、安定な運転が行えなくなり、著しく作業性が低下するという問題が生じて好ましくない。

【0017】この粒径分布特性と表面細孔特性の組み合わせは、粉碎し触媒の失活化処理を行うこと又は該失活化処理後粉碎することによって得られる粗 POM 共重合物粉粒体の品質、特にその不安定末端量と、粉碎された粗 POM 共重合物を安定剤と共に熔融混練して安定化する安定化工程の操作性の両者を満足させるという観点から、本発明者らが鋭意検討し見出したものである。即ち、粗 POM 共重合物粉粒体の粒径が 1.0 mm を超えると失活化反応の効率が著しく低下する現象がこれまで確認され、平均粒径の制限を必要としていたが、(1-a) および (1-b) の条件を同時に満たさせることにより、品質の粒径依存性が小さくなり、大粒径のものが存在して

も触媒の良好な失活化が可能になり、そのため粉碎工程での負担や制限が緩和され、運転性の向上に繋げることができる。また、大粒径の存在の制限緩和は全体の小粒径化を抑え、安定化工程での押出機操業性の向上にも繋がる。なお、触媒の失活は速やかな反応ではなく、失活化処理開始後に粉碎しても十分な効果を得ることができる。

【0018】粉碎工程では、重合体片（フレーク）の破壊に伴って、フレーク表面の細孔が潰されるケースが見られる。このことにより、本来、大きな孔径であったフレーク表面の細孔が小さくなる。極端な場合にはその細孔分布が二峰性を呈するようになる。従って、上記の粉碎を行うにあたり、粉碎装置の選択やその操作条件の調節により表面細孔の摩滅、閉塞をほとんど無くすることが必要であり、該摩滅、閉塞をほとんど無くすることができる粉碎機であれば特に限定されない。例えば、ビンミル、ロータリーミル、ハンマーミル、ジョークラッシュ、フェザーミル、ロータリーカッターミル、ターボミルあるいは分級式衝撃粉砕機等が用いられ、粒径分布特性と表面細孔特性は、粉碎機の回転数、クリアランス、粉砕機に設けたスクリーンメッシュ及び／又は所望により別途設けた篩等により制御することができる。

【0019】好ましい粉碎機としてビンミルを用いた場合を例にとると、本発明が規定する粒径分布特性および表面の細孔特性は、例えば以下のような粉碎方法により得ることができる。一本の回転軸に固定した複数の円盤の周囲に数多くのピンを付したものを粉砕室内で高速度で回転させてフレークを打撃し、またフレークを周囲に設けたプレートに衝突させることにより瞬間的かつ強力な力で粉碎を行う。フレークは壁に設置したスクリーンをすり抜ける大きさになるまで繰り返し打撃粉碎を受ける。このようにして得られた粉粒体表面はフレーク内部の微細空隙から得られる細孔を殆ど摩滅することなく、装置中のピン数、ピン形状、円盤回転数、スクリーンメッシュサイズ、ピンとスクリーンの間隙を適宜調節することにより目的の形状を有する粉粒体得られる。特にスクリーンメッシュサイズ、ピンとスクリーンの間隙の調節が重要である。使用する装置により数値は異なるが、主にスクリーンメッシュサイズは粒径分布特性に影響し、適切な範囲に設定することにより粒径分布を制御することができる。また主にピンとスクリーンメッシュの間隙は細孔特性に影響し、小さくなると表面細孔の平均直径が小さくなり、大きくなると表面細孔の平均直径が大きくなる。そして粒径1.0mmを超える大粒径成分表面の(1-b)の特性は、スクリーンメッシュサイズ並びにピンとスクリーンメッシュの間隙の適切な関係から定まる。なお、粉碎機の機種により(1-b)の特性とスクリーンメッシュサイズ並びにピンとスクリーンメッシュの間隙の関係は変動するので、予め試行により目標の特性が得られるよう、これらを設定することが好まし

い。

【0020】また、重合機から排出された粗POM共重合体又は粗POM共重合体粉粒体に含まれる残留触媒を失活化するにあたり、失活化方法としては公知の方法が利用できる。例えば、塩基性化合物を含む水溶液または溶剤溶液を大量ないし少量用いる方法、塩基性ガスを用いてこれと接触させる方法などがいずれも使用可能である。水溶液または溶剤溶液として使用可能な失活剤としては、公知の塩基性物質が何れも有効であり、例えばアンモニア、各種のアミン化合物、あるいはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、有機酸塩又は無機酸塩、三価のリン化合物などが挙げられる。中でも特に適した失活化処理剤は、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム等の有機又は無機の塩基性化合物の水溶液を用いるとともに、湿式粉碎して前記の如き粒径分布特性を得ることが好ましい。さらに好ましくは、かかる失活化処理剤を重合機の粗POM共重合体排出口の直前から粉砕機入口までの間に添加し、失活剤の存在下に粉碎することが好ましく、これにより高品質の粗POM共重合体粉粒体を得ることができる。

【0021】触媒失活化処理され粉砕された又は粉砕後に失活処理のされた粗POM共重合体粉粒体は、必要に応じて洗浄、乾燥等が行われる。本発明においては、粗POM共重合体を上記の如く触媒の失活化処理を行うとともに特定粒径分布特性と表面構造を有した粉粒体に粉砕することにより、品質の良い不安定末端の少ない粗POM共重合体粉粒体得られるが、特に好ましくは不安定末端量が0.1~0.8%のものを次の安定化工程に供することである。尚、ここで規定する粗POM共重合体粉粒体の不安定末端量は、該粉粒体1gを0.5重量%の水酸化アンモニウムを含む50%メタノール水溶液100mlと共に耐圧密閉容器に入れ、180℃で45分間加熱処理した後、冷却して取り出し、液中に分解溶出したホルムアルデヒドの量を定量分析し、粉粒体に対する重量%で示したものである。

【0022】上記の如く特定の粒径分布特性と表面細孔特性となるように粉砕され、残留触媒の失活化処理された粗POM共重合体粉粒体は、通常行われる不安定末端部分の分解除去工程を実質的に経ることなく、直ちに安定剤と共に熔融混練処理され、安定化ポリオキシメチレン共重合体として得られる。

【0023】ここで使用する安定剤は特に制約されるものではなく、公知の安定剤がいずれも使用できるが、一般的には酸化防止剤と耐熱安定剤が併用される。酸化防止剤としては、例えば、1,6-ヘキサジオールビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ペンタエリスリチルテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール

ービス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-シンナミド)等が挙げられる。

【0024】熱安定剤としては、例えばメラミン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物等のトリアジン化合物、ナイロン12、ナイロン6・10等のポリアミド、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等、ステアリン酸の如き高級脂肪酸あるいは水酸基等の置換基を有する高級脂肪酸の金属塩等が挙げられる。

【0025】その他、本発明に係る安定化ポリオキシメチレン共重合体には、目的に応じて他の各種の添加物の配合が可能であり、例えば、耐侯(光)安定剤、潤滑剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、染料、顔料、他の有機高分子材料、無機及び有機の繊維状、板状、粉粒状の充填剤等を配合することができる。安定剤等との熔融混練は、一般的には押出機を用いて行う。

【0026】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示すが、本発明はこれらにより限定されるものではないことは勿論である。

(実施例1~4、比較例1~3)二軸パドルタイプの連続式重合機を用い、トリオキサンと1, 3-ジオキソラン2, 5重量%(全モノマー中)を連続的に供給し、三フッ化ホウ素、リンモリブデン酸及び過塩素酸から選ばれる1をモノマーと混合して供給し、触媒として重合した。重合機の排出口に触媒失活剤として500ppmのトリエチルアミンを含む水溶液を供給し、排出口から排出される重合物の粗ポリオキシメチレン共重合体と直ちに接触させて触媒の失活化を行いながらスクリーンメッシュを付したビンミルに導入して粉碎する。粉碎機から排出され、粗POM共重合物粉粒体と触媒失活剤を含むスラリーを貯留タンクに導入し、失活化処理を十分に進めた後、脱水、乾燥を行い、各々表1に示す粒径分布特性と表面細孔特性を有する粗POM共重合物粉粒体を得た。粒径分布特性、細孔分布特性は、スクリーンのメッシュサイズ並びにビンとスクリーンの間隙により調整した。上記方法により得た粗ポリオキシメチレン共重合物粉粒体について、一般的に行われる不安定末端の分解除去工程を経ることなく、安定剤としてペンタエリスリチルテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-

ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.5重量%とステアリン酸カルシウム0.1重量%を混合し、押出機で熔融混練することによりベレット状の安定化ポリオキシメチレン共重合体を得た。評価結果を表1に示す。

尚、評価方法・基準は以下の通りである。

〔粉粒特性〕

・粒径分布特性

試料を目開きの異なる複数の金属製篩によって分離し、重量分率によって評価した。

・細孔のキャラクタリゼーション

一般的な水銀圧入法装置により細孔体積、細孔の直径分布を測定した。測定上、細孔直径が0.1μm以下は試料の圧縮粉碎が起こり得るのと、100μm以上は試料空隙を測ってることになるので、0.4μm以上20μm以下の領域について得られた細孔直径分布曲線により評価した。

〔安定化ポリオキシメチレン共重合体の熱安定性〕安定化ポリオキシメチレン共重合体5gを、空气中、220℃で45分間加熱した時の重量減を測定し、1分間当りの重量減少率(%)で示す。

〔押出性〕

・原料食い込み性

粗ポリオキシメチレン共重合物粉粒体に安定剤を混合し、押出機で熔融混練した時の、押出機への原料食い込み状況および押出機からの安定化ポリオキシメチレンの排出状況を観察し、下記A~Dの4段階で評価した。

A: 食い込み、排出ストランド共に安定。

B: 時折、食い込み不良が生じ、ストランドの太さの変動は見られるものの、十分に安定な運転は可能。

C: 食い込みの変動がやや大きく、ストランドの太さの変動も大で、時折、ストランド切れが生じる。

D: 食い込みの変動が激しく、食い込み量も全体的に低く、ストランドが正常に引けない。

・モーター負荷振幅

押出時のモーター電流値の最大値と最小値の差(単位はアンペア)

・樹脂圧変動幅

押出機のスクリー先端直後に設置した樹脂圧計の指示値の最大値と最小値の差(単位はkg/cm²)

【0027】

〔表1〕

表 1

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
触	種類 ^{a)}	BF ₃	BF ₃	HPA	HClO ₄	BF ₃	BF ₃	BF ₃
媒	濃度 (ppm)	20	10	3	2	20	20	20
粉	スクリーンメッシュサイズ (mm)	2.0	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5
砕	ヒップとスクリーンの間隙 (mm)	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	5.0	5.0
機								
粉	大粒径品重量分率 ^{b)}	45	18	40	43	35	55	5
粒	小粒径品重量分率 ^{c)}	4	25	5	10	8	2	45
特	大粒径品表面の細孔 平均直径 (μm) ^{d)}	4.5	4.6	5.0	5.3	2.8	5.2	4.8
性	大粒径品表面の微細 細孔分率 (%) ^{e)}	28	22	15	35	55	40	20
失活後の不安定末端量 (%)		0.70	0.49	0.65	0.66	1.10	0.65	0.65
安定化 POM の 熱安定性 (%)		6× 10 ⁻³	2× 10 ⁻³	2× 10 ⁻³	7× 10 ⁻³	33× 10 ⁻³	40× 10 ⁻³	6× 10 ⁻³
押	原料食い込み性	A	B	A	A	A	A	D
出	モーター負荷振幅(A)	2	2	2	2	5	7	19
性	樹脂圧変動幅(kg/cm ²)	2	3	2	2	4	4	18

表 1 において、

- a)・・・POM重合触媒の種類を示し、表中BF₃は三フッ化ホウ素を、HPAはリンモリブデン酸を、HClO₄は過塩素酸をそれぞれ表す。
b)・・・粒径1.0mmを超える成分の重量の割合(%)を示す。
c)・・・粒径0.18mm未満の成分の重量の割合(%)を示す。
d)・・・粒径1.0mmを超える成分の表面細孔の平均直径(μm)を示す。
e)・・・粒径1.0mmを超える成分の表面細孔の全体積中、直径4μm以下の細孔の体積の割合(%)を示す。

【0028】

【発明の効果】重合機から排出された重合物の粗POMに、所定の粒径分布特性と表面細孔特性を付与すると、

平均粒径に関係なく、また末端処理を必要とせず、安定化POM共重合体を効率よく得ることができることが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者 芹澤 肇
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ
ックス株式会社内

F ターム(参考) 4J032 AA05 AA33 AA34 AA35 AA36
AB31 AB34 AC03 AC04 AC06
AC21 AC42 AC43 AC49 AD31
AD32 AD36 AD37 AD38 AD45
AD46 AD47 AD51 AE14 AF00